



TITLE:

ゼオライトのカチオンサイトにおける分子吸着状態の解明

AUTHOR(S):

渡邊, 一也

CITATION:

渡邊, 一也. ゼオライトのカチオンサイトにおける分子吸着状態の解明.
京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書
2013, 2012: 89-90

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/173966>

RIGHT:

ゼオライトのカチオンサイトにおける分子吸着状態の解明

Adsorption state on Cation site in Zeolite

理学研究科化学専攻 分子分光光学研究室 渡邊 一也

背景と目的

アルカリ土類金属に交換したゼオライトでは、炭化水素が、可視光領域や、室温といった穏やかな条件で酸素分子と反応し、ケトンが生成する。このような反応が起きる理由として、交換したカチオンが形成するカチオンサイトにおける局所電場が重要だと言われている。我々は、カルシウムに交換した Y 型ゼオライト(CaY)におけるシクロヘキサンの酸化反応の実験を行い、反応物、生成物の赤外吸収スペクトルを測定した。すると、反応物であるシクロヘキサンの CH 領域は気相の分子とは異なるスペクトル形状を示した。また、生成物であるシクロヘキサノンのカルボニル伸縮振動には2つの吸着状態が帰属する2つの吸収バンドが見られた。また、このスペクトルは気相から CaY ゼオライトに導入して吸着させたときのスペクトルとは異なった。そこで、これらの反応物および生成物の吸収スペクトルを説明するために妥当な吸着状態のモデル計算を行い、この酸化反応の反応前後における吸着状態の解明を試みる。

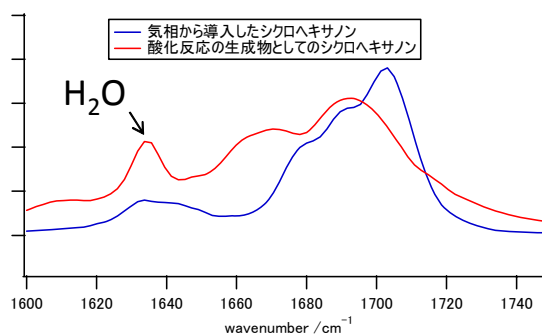


Fig.1 : CaY に吸着したシクロヘキサノンの吸収スペクトル

方法

・カルシウムカチオンサイトのモデル

カルシウムカチオンサイトのモデルには T_6O_6 の 12 員環を用いた($T=Si$ or Al)。XRD の実験データ(Olson, D. J, *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 2758)を用いて T および O の座標を決めた。T をすべて Si にし、H を 2 つずつ結合させ、H のみを可変にして構造計算を行った。得られた結果を用い、向かい合う 1 組の Si を Al に代え、中心から 0.8 Å 上部に Ca を置き、Ca および Al に結合した 4 つの H のみを可変にして構造安定化を行った。得られた構造を以下 CaZ と表記する。

・計算コード

計算は全て 6-31G を基底関数とした DFT/B3-LYP を用いた。

・構造計算

構造計算においてクラスター $Z(Al_2Si_6O_6H_{12})$ は固定し Ca および吸着分子を構成する原子のみを可変とした。

・エネルギーと振動数

吸着エネルギーは(eq.1)に従って評価した。

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{Free}} + E_{\text{CaZ}} - E_{\text{total}} \quad (\text{eq.1})$$

E_{Free} 、 E_{CaZ} 、 E_{total} はそれぞれ孤立分子、CaZ クラスタおよび吸着状態の構造安定化エネルギーである。

振動数は非調和振動子を考慮した計算から算出し、同じ計算方法で得られたフリーの分子の実験結果を使い、(eq.2)を用いて規格化して評価した。

$$\nu_{\text{ads}} = \nu_{\text{ads,cal}} * (\nu_{\text{ads,exp}} / \nu_{\text{ads,cal}}) \quad (\text{eq. 2})$$

結果と考察

・シクロヘキサン

CaZ クラスタに吸着したシクロヘキサンの際

安定構造を Fig.2(a)に示す。この吸着状態の吸着エネルギーは、33 kJ/mol であった。このエネルギーの大きさは定性的に見て、CaY ゼオライトにおける実験値よりも過小評価されている。CH 伸縮領域の振動数の結果を Table1 に示す。なお、実験値は CaY ゼオライトに吸着したシクロヘキサンの結果である。実験、および計算結果ともに、C-H 伸縮のバンドは Blue Shift している。また、大きく Red Shift したバンドがあり、これはカルシウムイオンと相互作用した炭素の CH の伸縮に帰属する。これは、実験においても電場強度の強いとされる Ca イオンでは観測され、弱いとされる Na イオンでは観測されていないため、電場の効果を計算によってよく再現しているといえる。

・シクロヘキサノン

CaZ クラスタに吸着したシクロヘキサノンの構造を Fig.2(b)に示す。この吸着状態の吸着エネルギーは、157 kJ/mol であった。シクロヘキサノンは極性のあるカルボニル基を持ち、Ca カチオンが作る局所電場と相互作用するため、大きな吸着エネルギーを持つのは妥当である。カルボニル伸縮の振動数の結果を Table2 に示す。カルボニルの波数は、酸化反応のときに現れる低波数側のバンドに最も近い。Fig.2(b)に示したシクロヘキサノンの吸着構造は、CaY ゼオライト中の実際の構造に近いものと考えられる。

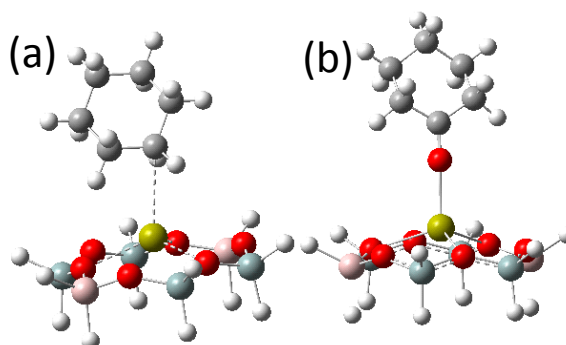


Fig.2 : CaZ クラスタに吸着したシクロヘキサン(a)とシクロヘキサノン(b)の構造

Table1 : CaZ に吸着したシクロヘキサンの振動数計算の結果と CaY に吸着したシクロヘキサンの吸収バンドの波数

	Frequency /cm ⁻¹		
State	Calculation	Experiment	Experiment
mode	on CaZ	in CaY	Free molecule
softening	2770	2866	2853
	2830		
sym	2854	2866	2853
	2858		
	2864		
asym	2890	2936	2911
	2916		
asym	2934	2949	2929
	2936		
	2941		
	2945		

Table2 : CaZ に吸着したシクロヘキサノンの振動数計算の結果と CaY に吸着したシクロヘキサノンの吸収バンドの波数

Frequency /cm ⁻¹		
Calculation	Experiment	Experiment
on CaZ	in CaY	Free
1682	1665	1716
	1693	